

10/507307

PCT/JP 03/02860

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月11日

出願番号

Application Number:

特願2002-066122

[ST.10/C]:

[JP2002-066122]

出願人

Applicant(s):

科学技術振興事業団

REC'D 05 MAY 2003

WIPO

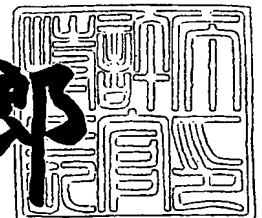
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026532

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP01139-SH

【提出日】 平成14年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 31/22
B01J 35/04
C07B 53/00

【発明の名称】 実用的キラルジルコニウム触媒

【請求項の数】 5

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町 1 - 6 - 6 - 7 0 2
【氏名】 小林 修

【特許出願人】
【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】
【識別番号】 100093230
【弁理士】
【氏名又は名称】 西澤 利夫
【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009911
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

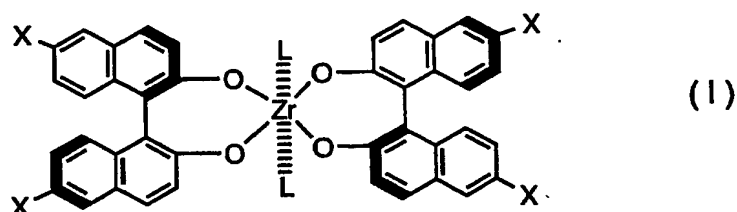
【発明の名称】 実用的キラルジルコニウム触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気中でも安定で、長期保存の可能なキラルジルコニウム触媒であって、キラルジルコニウム触媒がゼオライトに固定化されていることを特徴とする実用的キラルジルコニウム触媒。

【請求項 2】 キラルジルコニウム触媒は、次式 (I)

【化 1】



(ただし、Xは、ハロゲン原子または CF_3 または C_2F_5 基であり、Lは配位子である)

で表される請求項 1 の実用的キラルジルコニウム触媒。

【請求項 3】 ゼオライトは、MS 3 A、MS 4 A、MS 5 A、ジビニルベンゼン架橋型ポリスチレン、DrieriteおよびCeliteからなる群より選択される請求項 1 または 2 のいずれかの実用的キラルジルコニウム触媒。

【請求項 4】 キラルジルコニウム触媒は、静電的相互作用によりゼオライトに固定化されている請求項 1 ないし 3 のいずれかの実用的キラルジルコニウム触媒。

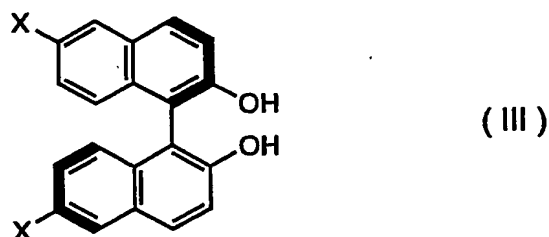
【請求項 5】 不活性雰囲気下で減圧加熱乾燥したモレキュラーシーブスと次式 (II)



(ただし、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基である)

で表されるジルコニウムアルコキシドと、次式 (III)

【化 2】



(ただし、Xは、ハロゲン原子または CF_3 または C_2F_5 基である)
 で表される(R)-6,6'-(X)₂BINOLと、N-メチルイミダゾールを混合して得られる
 実用キラルジルコニウム触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、空気中でも安定で、長期保存後も高い触媒能を維持できる
 実用的キラルジルコニウム触媒に関するものである。さらに詳しくは、この出願
 の発明は不斉Mannich反応、アザDiels-Alder反応、Strecker反応などに有効に用
 いられる空気中でも安定で長期保存の可能な実用的キラルジルコニウム触媒に関
 するものである。

【0002】

【従来技術とその課題】

天然物質やその類似体の有機合成においては、各種の不斉合成反応が有効であ
 る。これらの不斉合成反応に用いられる不斉触媒の中には、高活性で、目的の反
 応を高選択的に進行させるものも存在するが、多くは、酸素、水、光、あるいは
 熱などの外部刺激により分解や不活性化を起こしやすく、不安定である。そのた
 め、ほとんどの不斉触媒は、安定な前駆体から使用直前に調製する必要があり、
 安定で、長期保存が可能であり、反応後に回収、再利用できるような不斉触媒は
 極めて稀であるのが実情である。

【0003】

この出願の発明者らは、これまで、不斉マンニッヒ型反応等において有用なキ
 ラルジルコニウム触媒を開発し、報告している（例えば、特願平9-19758

9 ; Ishitani, H., Ueno, M., Kobayashi, S. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8180 他)。しかし、このようなキラルジルコニウム触媒もまた、空气中や水存在下では不安定であり、長期保存して利用したり、反応後に回収、再利用したりすることはほとんど不可能であった。そのため、ほとんどの反応系において、反応毎に *in situ* で調製し、使用していたのが実情である。

【0004】

キラルジルコニウム触媒を予め調製し、長期保存することができれば、合成反応時の工程数が削減でき、例えば不斉Mannich反応では、操作をより簡略化することが可能となる。また、触媒を回収、再利用できれば、合成反応のコスト削減につながるだけでなく、含金属廃液の量も大幅に削減でき、環境の面からも有用となることが期待される。

【0005】

したがって、この出願の発明は、以上のとおりの問題点を解決し、長期保存においても高い触媒能を維持でき、安定で、反応後の回収、再利用も可能な実用性の高いキラルジルコニウム触媒を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

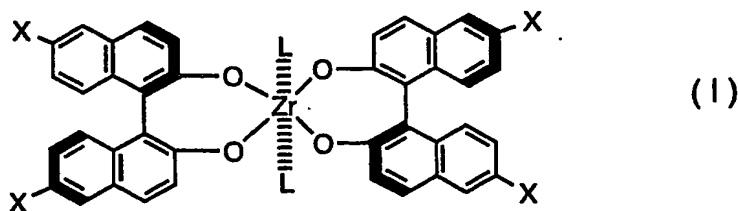
この出願の発明は、以上のとおりの課題を解決するものとして、まず、第1には、空气中でも安定で、長期保存の可能なキラルジルコニウム触媒であって、キラルジルコニウム触媒がゼオライトに固定化されていることを特徴とする実用的キラルジルコニウム触媒を提供する。

【0007】

この出願の発明は、第2には、キラルジルコニウム触媒が、次式(I)

【0008】

【化3】



【0009】

(ただし、Xは、ハロゲン原子または CF_3 または C_2F_5 基である)
で表される前記実用的キラルジルコニウム触媒を提供する。

【0010】

さらに、この出願の発明は、第3には、ゼオライトは、MS3A、MS4A、MS5A、ジビニルベンゼン架橋型ポリスチレン、Drierite^RおよびCelite^Rからなる群より選択される前記いずれかの実用的キラルジルコニウム触媒を、また、第4には、キラルジルコニウム触媒は、静電的相互作用によりゼオライトに固定化されている前記いずれかの実用的キラルジルコニウム触媒を提供する。

【0011】

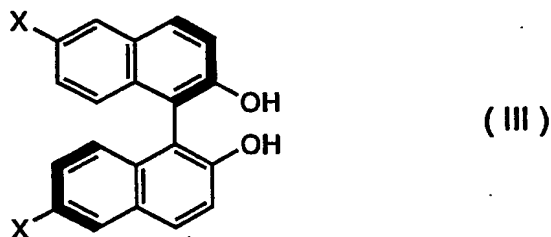
そして、この出願の発明は、第5には、不活性雰囲気下で減圧加熱乾燥したモレキュラーシーブスと次式(II)



(ただし、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基である)
で表されるジルコニウムアルコキシドと、次式(III)

【0012】

【化4】



【0013】

(ただし、Xは、ハロゲン原子または CF_3 または C_2F_5 基である)
で表される(R)-6,6'-(X)₂BINOLと、N-メチルイミダゾールを混合して得られる
実用キラルジルコニウム触媒をも提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

この出願の発明者らは、鋭意研究により、これまでに報告しているキラルジル

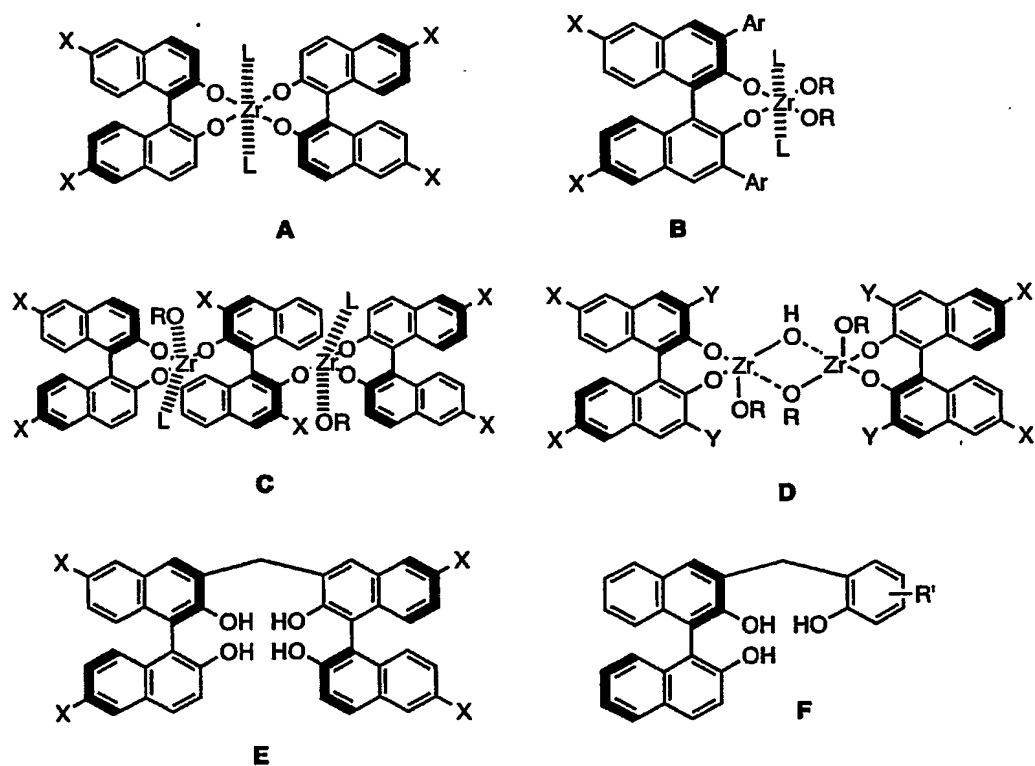
コニウム触媒について、種々の条件を検討したところ、保持剤としてゼオライトを用いることにより、反応終了後に触媒の回収、再利用が可能となり、再利用された触媒の触媒能が維持されることを見出し、本願発明に至ったものである。

【0015】

すなわち、この出願の発明の実用的キラルジルコニウム触媒は、キラルジルコニウム触媒がゼオライトに固定化されていることを特徴とするものである。このとき、キラルジルコニウム触媒の種類はとくに限定されないが、例えば、次式

【0016】

【化5】



【0017】

(ただし、XおよびYは、同一または別異に水素原子、ハロゲン原子、 CF_3 または C_2F_5 基、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基、Arは置換基を有していてもよい芳香族基、Lは配位子を示す)

のA～Fで表される各種の光学活性ビナフトール類が好ましく例示される。中でもAで表されるものが好ましく、Aにおいて、配位子LはN-メチルイミダゾールであることが好ましい。

【0018】

この出願の発明の実用的キラルジルコニウム触媒において、キラルジルコニウム触媒の固定化担体として使用されるゼオライトは特に限定されない。具体的には、脱水剤として使用されるモレキュラーシーブス（3 A、4 A、5 A）、硫酸カルシウム等から成るDrierite^R（W.A. Hammond Drierite Co.の登録商標）、SiO₂等からなる吸着剤Celite^R（Celite Corporation（World Minerals Inc.）の登録商標）等が好ましく例示される。中でもモレキュラーシーブスは、安価で入手が容易であることから好ましい。モレキュラーシーブスを固定化担体として用いる場合、その粒径や細孔径等はとくに限定されず、使用するキラルジルコニウム錯体の分子量や配位子、あるいは溶媒の種類に応じて適宜選択すればよい。発明者らの研究によれば、酸点、塩基点のバランスが良く、反応溶媒を吸収しやすいMS 5 A（粒径5 μm以下、あるいは4.3 Å）がとくに均一触媒を与え、キラルジルコニウム触媒の長期保存安定性を高めることから、好ましい。これらは、吸着あるいは吸収している不純物や水分を除去するために、予め真空下で加熱乾燥した後に使用することが好ましい。

【0019】

この出願の発明の実用的キラルジルコニウム触媒において、キラルジルコニウム触媒は、静電的相互作用によりゼオライトに固定化されてものであり、キラルジルコニウム触媒を担体となるゼオライトとともに、例えば溶液中で混合することにより簡単に得られるものである。具体的には、不活性雰囲気下で減圧加熱乾燥したゼオライト（例えば前記のMS 5 A）と次式（II）

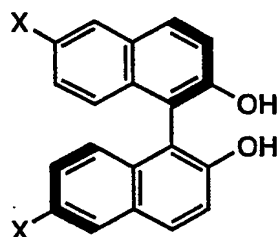


（ただし、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基である）

で表されるジルコニウムアルコキシドと、次式（III）

【0020】

【化 6】



(III)

【 0 0 2 1 】

(ただし、Xは、ハロゲン原子または CF_3 または C_2F_5 基である)

で表される(R)-6,6'-(X)₂BINOLと、配位子をそれぞれベンゼンに添加し、混合すればよい。そして、溶媒を除去し、乾燥させれば、本願発明の実用キラルジルコニウム触媒が得られる。得られた実用キラルジルコニウム触媒の長期保存は、乾燥させた触媒をアルゴンや窒素等の不活性雰囲気下で保存すれば、触媒の調製から数ヶ月経過後も高い触媒能を維持できる。

【 0 0 2 2 】

この出願の発明の実用的キラルジルコニウム触媒は、ゼオライトに固定化された状態で反応中に添加、使用できるものである。すなわち、ゼオライトに固定化されたキラルジルコニウム触媒は、再び脱離させることなく、各種の有機合成反応における不斉触媒として作用するのである。また、このような実用的キラルジルコニウム触媒は、反応溶媒中に溶解することなく、ゼオライトに固定化された状態で反応系内にあることから、反応終了後には、ろ過等および溶媒除去等の一般的で簡便な操作により回収できる。そして、回収された実用的キラルジルコニウム触媒は、再び長期保存されてもよいし、次の反応に用いられてもよい。このとき、触媒能は後述の実施例からも明らかなように、当初の状態とほとんど変わらず、再利用触媒を用いても高い収率および立体選択性での反応が進行する。

【 0 0 2 3 】

したがって、この出願の発明の実用的キラルジルコニウム触媒を用いることにより、触媒そのものの使用量だけでなく、触媒除去のための精製操作に使用される溶媒量をも削減でき、また、含金属廃液の量が大幅に減少することから、コスト面だけでなく、環境の面からも有用性が高い。また、これまでキラルジルコニ

ウム触媒を用いる不斉マンニッヒ反応等の反応操作においては、まず、触媒を反応系内で調製する必要があったが、この出願の発明の実用的キラルジルコニウム触媒を用いれば、そのような工程を省略でき、反応が簡略化される。

【 0 0 2 4 】

以下、実施例を示してこの出願の発明についてさらに詳細に説明する。もちろん、この出願の発明は、以下の実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

<実施例 1> ゼオライト固定化キラルジルコニウム触媒 (Z i P) の調製
アルゴン雰囲気中、減圧下で加熱し、十分に乾燥させたモレキュラーシーブス 5 A (粉末状、Aldrich社) (240 mg) 中にジルコニウムテトラ-tert-ブトキシド (15.3 mg, 0.04 mmol) ベンゼン溶液 (0.5 ml)、(R)-6,6'-(C₂F₅)₂BINOL (35.5 mg, 0.08 mmol) のベンゼン溶液 (1.0 ml)、およびN-メチルイミダゾール (13.1 mg, 0.16 mmol) のベンゼン溶液 (0.5 ml) を室温下で順次加え、80℃にて2時間攪拌し、キラルジルコニウム錯体ベンゼン溶液を調製した。その後、減圧下で溶媒を留去し、50℃にて真空 (0.2 mmHg) 下で1時間乾燥し、Z i P を定量的に得た (303.9 mg)。

【 0 0 2 6 】

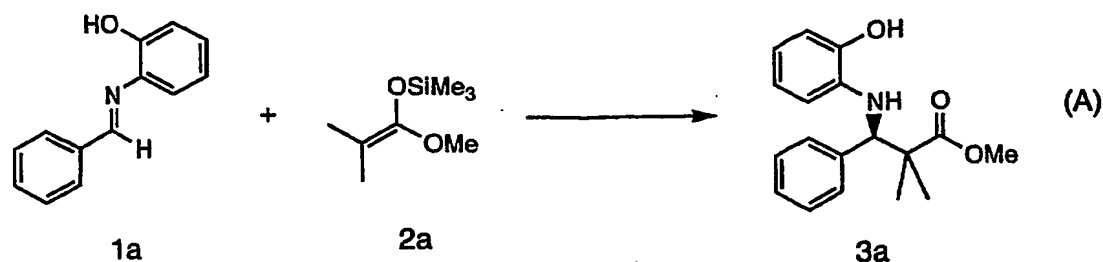
乾燥後の取り扱いには空気中で行い、保存は、容器にアルゴンを流し、満たして行った。

<実施例 2> 実用的キラルジルコニウム触媒を用いたMannich反応 ((R)-Methyl 2,2'-dimethyl-(2-hydroxyphenyl)amino-3-phenylpropionate (3a) の合成)

ベンズアルデヒドと2-アミノフェノールより合成したイミン (1a) とイソ酪酸メチル由来のケテンシリルアセタール (2a) によるエナンチオ選択的なMannich反応を行った。

【 0 0 2 7 】

【化 7】



【0 0 2 8】

実施例 1 で得られた ZiP (152.0 mg, 0.02 mmol) を反応容器に入れ、アルゴン雰囲気置換した後、N-メチルイミダゾール (0.04 mmol) の塩化メチレン溶液 (0.5 ml) を加え、室温下で 30 分攪拌した。その後 -45℃ でベンズアルデヒドと 2-アミノフェノールより合成したイミン 1a (0.2 mmol) とイソ酪酸メチル由来のケテンシリルアセタール 2a (0.24 mmol) の塩化メチレン溶液 (1.0 ml) を加え、18 時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した後、沈殿物をセライト濾過により濾別し、塩化メチレンで抽出した。

【0 0 2 9】

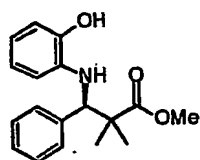
無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、残渣に THF : 1 N 塩酸水溶液 = 10 : 1 混合溶媒 8 ml を 0℃ で 0.5 時間作用させ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し、塩化メチレンで抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製した。対応する (R)-Methyl 2,2'-dimethyl-(2-hydroxyphenyl)amino-3-phenyl propionate を得た (59.9 mg, quant.)。光学純度は、光学異性体分離カラム (ダイセル化学工業、CHIRALCEL) を用いた HPLC により決定した (90% ee)。

【0 0 3 0】

得られた化合物 3a の同定結果を表 1 に示した。

【0 0 3 1】

【表 1】



(*R*)-Methyl 2,2'-dimethyl-(2-hydroxyphenyl)amino-3-phenylpropionate (3a)

$[\alpha]_D^{24} +1.4$ (*c* 1.15, CHCl₃) (87% ee).

mp 112.5-114 °C.

IR (KBr): 3401, 1709, 1611, 1514, 1453, 1391 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.21 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 4.57 (s, 1H), 6.36 - 6.76 (m, 4H), 7.21-7.28 (m, 5H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 19.9, 24.2, 47.3, 52.3, 64.3, 113.2, 114.1, 117.6, 120.8, 127.3, 127.9, 128.3, 135.6, 138.9, 144.0, 178.0.

HPLC: Daicel Chiralpak AD, hexane/*i*PrOH = 9/1, flow rate = 1.0 ml/min: *t*_R = 9.3 min (3*R*), *t*_R = 16.0 min (3*S*).

Anal. Calcd for C₁₈H₂₁NO₃: C, 72.22; H, 7.07; N, 4.68. found: C, 72.28; H, 7.20; N, 4.62.

HRMS: Calcd for C₁₈H₂₁NO₃ (M⁺) 299.1522, found 299.1497.

【 0 0 3 2 】

<実施例 3> 実用的キラルジルコニウム触媒を用いたMannich反応 ((*S*)-*S*-Ethyl 3-[(2-hydroxy-6-methylphenyl)amino]-5-methylhexane-thioate (3h) の合成)

Isovaleraldehyde、2-Amino-*m*-cresol、及び酢酸チオエステル由来のケイ素エノールエーテル (2b) によるエナンチオ選択的な三成分Mannich反応を例にあげ、反応について詳細に述べる。

【 0 0 3 3 】

Z i P (152.0 mg, 0.02 mmol) を反応容器に直接投じ、アルゴン雰囲気置換し、*N*-メチルイミダゾール (0.04 mmol) 塩化メチレン溶液 (0.5 ml) を加え室温下30分攪拌した。その後2-Amino-*m*-cresol (0.2 mmol) を反応容器に直接投じ、isovaleraldehyde (0.3 mmol) の塩化メチレン溶液 (0.5 ml) を加え室温下30分攪拌した。-45 °C下、酢酸チオエステル由来のケイ素エノラート2b (0.3 mmol) の塩化メチレン溶液 (0.5 ml) を加え、18時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (10 ml) を加え反応を停止し、沈殿物をセライト濾過により濾別し、水層を塩化メチレンで抽出した (10 ml x 3)。無水硫酸ナトリウムを加

え乾燥後、減圧下溶媒を留去し、残さをシリカゲル薄層クロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル = 9/1）で精製すると、対応する (S)-S-Ethyl 3-[(2-hydroxy-6-methylphenyl)amino]-5-methylhexane-thioate を得た (35.4 mg, 60 %)。

【0034】

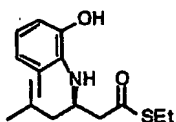
光学純度は、光学異性体分離カラム（ダイセル化学工業、CHIRALCEL）を用いた HPLC により決定した (92 %ee)。

【0035】

得られた化合物 3h の同定結果を表 2 に示した。

【0036】

【表 2】



(R)-S-Ethyl 3-[(2-hydroxy-6-methylphenyl)amino]-5-methylhexane-thioate (3h)

$[\alpha]_D^{26} +12.3$ (c 0.91, CHCl_3) (80% ee).

IR (neat): 3356, 2957, 2871, 1681, 1588, 1472, 1366 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.81 (d, 3H, $J=6.4$ Hz), 0.88 (d, 3H, $J=6.6$ Hz), 1.26 (t, 3H, $J=7.4$ Hz), 1.35 (dd, 2H, $J=6.6, 7.7$ Hz), 1.63 (7, 1H, $J=6.7$ Hz), 2.25 (s, 3H), 2.64 (dd, 1H, $J=8.0, 15.9$ Hz), 2.80 (dd, 1H, $J=4.2, 15.8$ Hz), 2.92 (q, 2H, $J=7.5$ Hz), 3.62 (dq, 1H, $J=4.2, 7.1$ Hz), 6.66 (dd, 1H, $J=0.6, 7.4$ Hz), 6.76 (dd, 1H, $J=1.4, 7.8$ Hz), 6.88 (t, 1H, $J=7.7$ Hz).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.6, 18.1, 22.0, 23.2, 23.6, 25.1, 44.5, 48.4, 52.5, 113.3, 121.8, 124.6, 131.2, 132.5, 151.9, 200.3.

HPLC: Daicel Chiralpak OD, hexane/ i PrOH = 60/1, flow rate = 1.0 ml/min: t_R = 14.9 min (3S), t_R = 17.2 min (3R).

Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$: C, 65.05; H, 8.53; N, 4.74. found: C, 65.28; H, 8.26; N, 4.93.

【0037】

<実施例 3> 実用的キラルジルコニウム触媒の繰り返し利用

回収再使用の検討の時のみモレキュラーシーブス 5 A を通常より多く (18.0 g /mmol) 用い Z i P を調製した。Z i P (392.0 mg, 0.02 mmol) を反応容器に直接入れ、アルゴン雰囲気置換した後、N-メチルイミダゾール (0.04 mmol) の塩化メチレン溶液 (0.5 ml) を加え、室温下で 30 分間攪拌した。その後 -45 $^{\circ}\text{C}$ で、ベンズアルデヒドと 2-アミノフェノールより合成したイミン 1a (0.2 mmol

）とイソ酪酸メチル由来のケテンシリルアセタール2a (0.24 mmol) の塩化メチレン溶液 (1.0 ml) を加え、18時間攪拌した後、反応系の塩化メチレンを真空ポンプで留去しながら室温に昇温した。

【 0 0 3 8 】

3時間後、ヘキサン (5.0 ml) を加えてよく洗い、1分ほど静置した後反応系を解放し、パスツールピペットを用いて上澄みのペンタン層を抜き取った。この操作をさらに2回繰り返し、沈殿層の触媒を室温下3時間真空ポンプで乾燥し、次の反応に用いた。

【 0 0 3 9 】

一方、ろ液に内部標準として2-Naphtolを加え、HPLCによりZ i Pから流出した(R)-6,6'-(C₂F₅)₂BINOLの量を定量した。流出した分の配位子の量から残っているZ i Pの量を算出し、これを基にして次の反応に用いた。さらに、ろ液を濃縮し、得られた残渣をメスフラスコを用い5.0mlメタノール溶液に精量し、蛍光X線測定により、Z i Pから流出したジルコニウム金属を定量した。

【 0 0 4 0 】

測定後、回収し、濃縮した残渣にTHF : 1 N塩酸水溶液 = 1 0 : 1 混合溶媒 8 mlを氷温下0.5時間作用させ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え反応を停止し、塩化メチレンで抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製すると、対応する(R)-Methyl 2,2'-dimethyl-(2-hydroxyphenyl)amino-3-phenylpropionateが得られた。光学純度は、光学異性体分離カラム (ダイセル化学工業、CHIRALCEL) を用いたHPLCにより決定した。

【 0 0 4 1 】

2回目以降の反応では、流出分を補正したZ i Pに対し1.5当量のNMIを加えて触媒を調製し、以降の操作はこれまでと同様とした。

【 0 0 4 2 】

なお、HPLCによる流出した(R)-6,6'-(C₂F₅)₂BINOLの定量は、以下のとおりの方法により行った。

【 0 0 4 3 】

HPLC: Daicel Chiralpak AD, hexane/iPrOH = 9/1, flow rate = 0.5 ml/min:
tR = 14.3 min ((R)-6,6'-(C₂F₅)₂BINOL), tR = 20.7 min (2-Naphtol). 重量
比1:1の時の吸光光度比 (R)-6,6'-(C₂F₅)₂BINOL: 2-Naphtol = 1.655:1として算
出した。

【 0 0 4 4 】

また、蛍光X線測定によるジルコニウム金属の流出は、既知の濃度のジルコニ
ウム標準溶液を用いて作成した検量線からジルコニウム原子の流出量を算出して
行った。

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明により、空気中でも安定で、長期
保存が可能な実用的キラルジルコニウム触媒が提供される。この発明の実用的キ
ラルジルコニウム触媒を用いることにより、触媒そのものだけでなく、触媒除去
のための精製用溶媒や含金属廃液を大幅に削減でき、経済性だけでなく、環境や
人体への安全性の面からも有用性が高い。さらに、これまでキラルジルコニウム
触媒を用いるほとんどの不斉マンニッヒ反応等の反応操作においては、in situ
での触媒の調製する必要があったが、この出願の発明の実用的キラルジルコニウ
ム触媒を用いれば、そのような工程を省略でき、操作も簡略化される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期保存においても高い触媒能を維持でき、安定で、反応後の回収、再利用も可能な実用性の高いキラルジルコニウム触媒を提供する。

【解決手段】 キラルジルコニウム触媒がゼオライトに固定化されていることを特徴とする実用的キラルジルコニウム触媒とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.